云 南 植 物 研 究 1998, 20 (4): 464~468
Acta Botanica Yunnanica

云南含笑中的新倍半萜醇*

洪 鑫 王斌贵 周 俊 郝小江**
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204)

摘要 从云南含笑 *Michelia yunnanensis* Fr. ex Fin. et Gagn 中分离得到 1 个新的倍半萜醇,命名为 12,13-di-acetoxyl-1, 4, 6 11-eudesmanetetol, 以及 3 个已知的倍半萜内酯 1β-hydroxyarbusculin A 2, reynosin 3, parthenolide 4 和 3 个木脂素 3-(α,4-dihydroxy-3-methoxybenzyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl) tetrahydrofuran 5, 丁香醛 6,丁香脂素 7。

关键词 云南含笑,倍半萜醇,倍半萜内酯,木脂素
分类号 Q 946

New Sesquiterpene from *Michelia yunnanensis*

HONG Xin WANG Bin - Gui ZHOU Jun HAO Xiao - Jiang
(*Laboratory of Phytochemistry*, *Kunming Institute of Botany*, *The Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

Abstract A new sesquiterpene, 12,13-di-acetoxyl-1,4,6,11-eudesmanetetol 1, together with six known compounds, was isolated from *Michelia yunnanensis*. The structures were elucidated on the basis of spectral means.

Key words *Michelia yunnanensis*, Sesquiterpene, Sesquiterpenoid, Lignan

云南含笑 *Michelia yunnanensis* Fr. ex Fin. et Gagn 为木兰科含笑属植物,是中国传统中药,有解热,消炎的功能,用于喉炎,鼻炎,结膜炎等症(吴征镒等,1991)。国内外学者曾从同属植物中分离得到具有抗肿瘤活性的倍半萜内酯(Talapatra *et al*, 1978)。而云南含笑的化学成分未见报道,我们在研究其生物活性成分过程中,得到 1 个新的化合物和 6 个已知化合物,现鉴定化合物 1 的结构。

12,13-di-acetoxyl-1,4,6,11-eudesmanetetol **1** 为无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 145~147℃, $[\alpha]_D^{22}$ -2.56°(c 0.391, $CHCl_3$)。FAB$^+$ - MS (m/z):389[$(M+1)^+$, 45], ^{13}C NMR 和 DEPT 数据确定其分子式为 $C_{19}H_{32}O_8$。4 个不饱和度中 2 个归属于酯羰基(δ_C171.25, δ_C170.84)说明其为双环碳骨架,且有 4 个羟基取代。角甲基(δ_H0.86, δ_C13.78)和季碳原子(δ_C40.04)提示 **1** 为桉叶烷型化合物。比较化合物 **1** 和 **2** 的^1H NMR, ^{13}C NMR 谱揭示 4 个羟基取代位置分别为 C-1, C-4, C-6, C-11。化合物 1 的氢谱中, H-1 为四重峰,偶合常数 10.8Hz, 4.1Hz, H-5 只和 H-6 偶合显示 1 个二重峰,偶合常数为 10.4Hz,所以 H-1 和 H-6 分别为 α,β 构型。因为 4 位的甲基和 10 位的甲基有明显的 NOE 效应,所以 4 位羟基为 α 构型。**1** 和

* 国家杰出青年科学基金资助项目 (39525025)
** 通讯联系人; 1998-05-12 收稿, 1998-07-01 接受发表

2 的主要区别在于 1 中没有内酯环而出现 2 个饱和的亚甲基,这 2 个亚甲基的化学位移在^{1}H NMR 和^{13}C NMR 中向低场位移,它们应分别和 2 个酯基相连,由此 7 位上相连的基团应为 **1** 所示,FAB^{+} – MS(m/z) 176{[$(CH_3COOCH_2)_2COH+1$]$^{+}$,10}也给予证实。综上所述,化合物 **1** 推定为 **12**,13 – di – acetoxyl – 1,4,6,11 – eudesmanetetol。其结构也由 HMBC 和 HMQC 进一步确定。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定,温度计未校正。红外用 Bio – Rad FTS – 135 型仪测定,KBr 压片。质谱用 Autospec – 3000 仪测定。旋光用 SEPA – 300 型测定。核磁共振用 Bruker – AM – 400 仪测定,TMS 为内标。柱层析及薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,植物样品由本所分类室鉴定。

取云南含笑 *Michelia yunnanensis* Fr. ex Fin. et Gagn 枝叶 8 kg,用 70% EtOH 冷浸 3d 过滤,反复 3 次,提取液浓缩得浸膏 600 g,加水稀释后,依次用石油醚和氯仿萃取。氯仿萃取液浓缩后得浸膏 200 g,石油醚 – 氯仿,石油醚 – 乙酸乙酯反复硅胶柱层析,分别得到化合物(1)(90 mg),(2)(120 mg),(3)(500 mg),(4)(lg),(5)(50 mg),(6)(40 mg),(7)(200 mg)。

表 1　化合物 1,2 和 3 的^{1}H NMR 化学位移值

Table 1　^{1}H NMR spectral data of compounds 1, 2 and 3

H	1	2	3
H – 1α	3.32 dd(J = 4.1, 10.8Hz)	3.37dd(J = 4,9,10.6Hz)	3.48dd(J = 4.6,11.5Hz)
H – 2α	1.59	1.75 ~ 1.50m	1.54m
H – 2β	1.71	1.75 ~ 1.50m	1.79m
H – 3α	1.78dd	1.75 ~ 1.50m	2.29m
H – 3β	1.59	1.75 ~ 1.50m	2.04m
H – 5	1.46d(J = 10.4Hz)	1.79d(J = 11.2Hz)	2.14d(J = 11.2Hz)
H – 6	4.30	4.07t(J = 11.2,Hz)	3.99t(J = 11.2Hz)
H – 7	1.94ddd(J = 13,3.2,13Hz)	2.54m	2.49ddd(J = 11.2,2.8,9.76Hz)
H – 8α	1.61(J = 3.2,3.2,4.6Hz)	2.03m	2.04m
H – 8β	1.38(J = 13,14,3.4Hz)	1.45m	1.54m
H – 9α	1.13ddd(J = 4.6,14,14Hz)	1.24m	1.31ddd(J = 4.2,13,13Hz)
H – 9β	1.86dt(14,3.4,3.2Hz)	1.97dt	2.04m
H – 12	4.20d(J = 11.7Hz)		
H – 12′	4.10d(J = 11.7Hz)		
H – 13	4.31	6.07d(J = 3.2Hz)	6.04d(J = 3.3Hz)
H – 13′	4.31	5.42d(J = 3.2Hz)	5.37d(J = 3.3Hz)
H – 14	0.88s	0.92s	
H – 15	1.39s	1.30s	4.94d(J = 1.4Hz)
H – 15′			4.80d(J = 1.4Hz)
2CH_3	2.12s, 2.11s		

化合物 1 无色针状结晶(石油醚 - 乙酸乙酯), mp 145 ~ 147℃, $[\alpha]_D^{22}$ - 2.56(c, 0.39, $CHCl_3$), FAB^+ - MS m/z: 389[$(M+1)^+$, 45], 371[$(M+1)^+$ - 18, 45], 353[$(M+1)^+$ - 18 - 18, 60], 293(20), 233(55), 176(10), 159(20), 79(100). IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3339, 3298, 2976, 2943, 2916, 1750, 1742, 1460, 1348, 1371, 1235, 1165, 1052, 998。^{1}H NMR 和^{13}C NMR 见表 1 和表 2。

化合物 2 无色针状结晶(石油醚 - 乙酸乙酯), mp 194 ~ 196℃, FAB^+ MS m/z: 267[$(M+1)^+$, 15], 249[$(M+1)^+$, - 18, 100], 231[$(M+1)^+$, - 18 - 18, 50], 203(10), 159(20), 99(25), 83(40). IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3556, 3394, 2936, 2874, 1773, 1671, 1460, 1270, 1229, 1120。^{1}H NMR 和^{13}C NMR 见表 1 和表 2, 化合物 2 的光谱数据及物理常数与已知化合物 1β-hydroxyarbusculin A(Mek *et al*, 1973)数据一致。

化合物 3 无色针状结晶(石油醚 - 乙酸乙酯), mp 145 ~ 146℃, EIMS m/z: 248(M^+, 15), 230(M^+ - 18, 100), 163(90), 149(30), 119(35), 105(45), 91(65), 83(75), 67(45), 53(80), IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3349, 2970, 1773, 1651, 1424, 1349, 1241, 1151。^{1}H NMR 和^{13}C NMR 见表 1 和表 2, 化合物 3 的光谱数据及物理常数与已知化合物 reynosin(杨辉等, 1997)数据一致。

1 1′ 2

3 4 5

1′: HMBC of compound 1 (C → H)

化合物 4 无色块状结晶(石油醚 - 乙酸乙酯), mp 114 ~ 115℃, EIMS (m/z): 248(M^+, 5), 230(M^+ - 18, 15), 215(M^+ - 18 - 15), 190(45), 145(35), 119(35), 105(50), 91(75), 81(60), 67(50), 53(100). IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 2977, 2933, 1767, 1669, 1448, 1292, 1143。^{1}H NMR δ: 6.20(1H, d, J = 3.76, 13 - H), 5.74(1H, d, J = 3.32), 5.32(1H, dd, br, J = 2.12, 11.92, 1 - H), 4.02(1H, t, J = 8.52, 6 - H), 2.96 (1H, m, 7 - H), 2.92(1H, d, J = 9.04, 5 - H)。^{13}C

NMR 见表 2,化合物 4 的光谱数据及物理常数与已知化合物 parthenolide (Ruangrungsi *et al*, 1987)数据一致。

表 2　化合物 1～5 的^{13}C NMR 化学位移值

Table 2　^{13}C NMR and DEPT spectral data of compounds 1～5

Carbon	1	2^+	3	4^+	carbon	5
1	78.43 d	78.12 d	78.11 d	125.83 d	1	134.80 s
2	28.07t	28.18t	31.28t	24.80t	2	111.34d
3	40.66t	38.07t	33.50t	37.16t	3	146.69s
4	74.02s	71.26s	142.52s	62.54s	4	144.07s
5	55.89d	56.47d	52.98d	67.27d	5	114.49d
6	71.02d	80.93d	79.51d	83.81d	6	121.20d
7	50.12d	50.39d	49.58d	48.18d	7	33.25t
8	21.60t	21.69t	21.42t	41.89t	8	42.39d
9	39.40t	38.92t	35.70t	31.25t	9	72.85t
10	40.04s	41.85s	42.96s	135.89s	1'	134.80s
11	75.44s	138.07s	139.28s	141.25s	2'	108.50d
12	66.98t	171s	-	170.97s	3'	146.61s
13	65.31t	117.97t	116.86t	121.07t	4'	145.08s
14	13.78q	13.54q	11.59q	17.44q	5'	114.25d
15	23.39q	24.20q	110.50t	16.97q	6'	118.74d
CH_3COO	171.25s				7'	82.83s
CH_3	20.86q				8'	52.54d
CH_3COO	170.84s				9'	60.84t
CH_3	20.86q				OCH_3	55.92(2q)

^{1}H NMR 和^{13}C NMR spectrum of compound(1) was taken at 500 MHz, in $CDCl_3$. Others were taken at 400 MHz, in $CDCl_3$ except (4) in $CDCl_3$ + CD_3COCD_3. + The data were reported for the first time.

化合物 5 黄色胶状物,EIMS (m/z): 360(M^+,98), 345(M^+ - 15,15), 236(30), 194(50), 180(40), 151(65), 137(100), 122(35), 94(30), 79(20), 77(30), 65(30)。^{1}H NMR δ 6.63(1H, s, 2 - H), 6.65(1H, s, 2' - H), 4.02(1H, dd, J = 8.52, 6.68, 9 - Hβ), 3.71(1H, 9 - Hα), 3.84(1H, 9' - Hβ), 3.71(1H,9' - Hα), 3.82(3H, s, OMe), 2.89(1H, dd, J = 5.04, 13.52, 7 - Hβ), 2.53(1H, dd, J = 11.20, 13.48, 7 - Hα), 2.72(1 - H, m, 8 - H), 2.38(1 - H, m, 8' - H)。^{13}C NMR 见表 2,化合物 5 的光谱数据与已知化合物 3(α,4 - dihydroxy - 3 - methoxybenzyl) - 4 - (4 - hydroxy - 3 - methoxybenzyl) tetrahydrofuran(Jampani Bhogi Hanuman et al, 1986)数据一致。

化合物 6 白色针状结晶,EIMS m/z: 182(M^+,100), 167(M^+ - 15,15), 149(25), 111(20), 85(25), 83(40)。其质谱主要数据、TLC 和标准样品对照一致(Rf 值 0.5,石油醚 - 乙酸乙酯 1:1)。

化合物7 无色针状结晶,EIMS m/z: 418(M^+, 100), 210(10, 193(20), 181(60),167(55)。其质谱主要数据、TLC和标准样品对照一致(Rf值0.5,石油醚-乙酸乙酯1:2)

致谢 本工作光谱及物理常数由中国科学院昆明植物研究所植物化学开放室测试。

参 考 文 献

吴征镒, 周太炎, 肖培根等, 1991. 新华本草纲要第1卷, 上海: 上海科学技术出版社出版, 62

杨辉, 谢金伦, 孙汉董, 1997. 云木香化学成分研究. 云南植物研究, **19** (1): 85~91

Jampani Bhogi Hanuman, Anil Kumar Mishri, Balakrishna, 1986. A natural phenolic lignan from Tinspora cordifolia Miers. *J Chem Soc Perkin* Trans 1:1181~1185

Mek Z S, Houlb M, Gbraarczyk H, *et al*, 1973, Structures of sesquiterpenic lactones from Tanacetum vulgare L. *Collection Czechoslov Chem Commun*, **38**:1971~1976

Ruangrungsi N, Arthorn Rivepiboon, *et al*. 1987. Constituents of Paramichelia Baillonii: A new Antitumor germacranolide alkaloid. *Journal of Natural Products*, **50**:891~896

Talapatra S K, Amarendra Patra, Bani Talapatra 1978. Terpenoids and related compounds Part XVⅡ. *J India Chem Soc*, LV:1152~1160

* *

书评 Book Reviews Ⅲ

《中国森林蘑菇》Forest Mushrooms of China。邵力平，项春悌著。1997。东北林业大学出版社。1~652页。书号ISBN 7-81008-798-3。定价300元。

森林蘑菇，很多是外生菌根菌，其在森林生态中占有举足轻重的作用，对蘑菇的确认是菌根造林的先决条件，蘑菇参与森林生态中的物质交换，是自然生态组合因子中的重要成员。本书作者历近五十年的教学和研究的实践经验，总结提炼，集此大成；全书共记述森林蘑菇1936种，并附相应的手绘彩图126帧，602种，黑白线条图版20帧，322种。每种各有汉名，别名，拉丁学名，特征描述，习性，分布和用途。全书旁证博引，文藻简明，时世咸喻，绘图端正，令人崇尚。其造形焦距与摄影照片相比，有过之而无不及。这使人联想起某些名著，如小林义雄的《冬虫夏草菌图谱》1983，和清水大典的《原名冬虫夏草图鉴》1994，其手绘图的逼真与本书均具同功之妙。本书菌种按种编号，启用汉，拉名称索引，对号入座，极易查对，每种且备注有相关文献，便于读者考证。全书编排得体，印刷上乘，是不可多得的的学术专著珍版。

在今后再版时，似应考虑增加不同林型与相应蘑菇的组合关系，以示南北有别，东西存异的多样性，使读着对林菌的整体概念加深理解，会更好上加好。

臧穆（中国科学院昆明植物研究所）